

⑨ 日本国特許庁 (JP)
⑫ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭58—105925

⑤Int. Cl. ³	識別記号	庁内整理番号
C 07 C 13/60		7375—4H
5/03		7375—4H
17/16		7375—4H
23/44		7248—4H
41/01		7419—4H
43/18		7419—4H
67/00		6556—4H ※

⑬公開 昭和58年(1983)6月24日

発明の数 5
審査請求 未請求

(全 13 頁)

⑭パーヒドロフェナントレン誘導体、それらの製造方法、これらを含む液晶誘電体および電子光学表示要素

⑯特 願 昭57—214047
⑰出 願 昭57(1982)12月8日
優先権主張 ⑱1981年12月8日⑲西ドイツ (DE)⑳P3148448.4
㉑発 明 者 ウォルフガング・スクロウ
ドイツ連邦共和国D-4790パー

デルボルン・ヒュツフェルヴエーグ13
⑳出 願 人 メルク・パテント・ゲゼルシャフト・ミット・ベシユレンクテル・ハフツング
ドイツ連邦共和国6100ダルムシュタット・フランクフルテル・シュトラッセ250
㉒代 理 人 弁理士 南孝夫
最終頁に続く

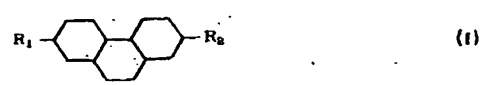
明 細 書

1. 発明の名称

パーヒドロフェナントレン誘導体、それらの製造方法、これらを含む液晶誘電体および電子光学表示要素

2. 特許請求の範囲

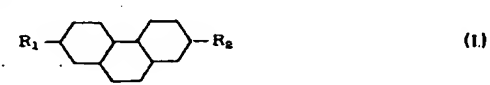
(I) 式 I



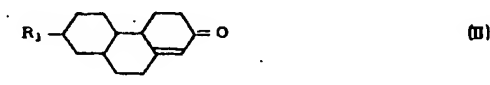
(式中R₁は1～10個の炭素原子を有するアルキルであり、そしてR₂は1～10個の炭素原子を有するアルキル、アルコキシまたはアルカノイルオキシ、H、Br、ClまたはCNである)で示されるパーヒドロフェナントレン誘導体。

(2) R₂がアルキル、アルコキシまたはアルカノイルオキシであり、そしてR₁およびR₂が全部で4～14個の炭素原子を有する特許請求の範囲第1項記載の式Iのパーヒドロフェナントレン誘導体。

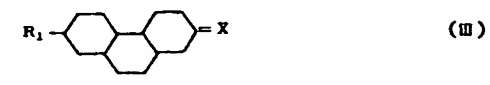
(3) 式 I



(式中R₁は1～10個の炭素原子を有するアルキルであり、そしてR₂は1～10個の炭素原子を有するアルキル、アルコキシまたはアルカノイルオキシ、H、Br、ClまたはCNである)で示されるパーヒドロフェナントレン誘導体の製造方法であつて、式II。



(式中R₁は上記定義のとおりである)のケトンを還元(場合により段階的に)して、式IV

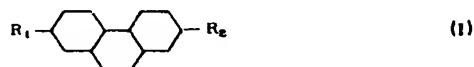


(式中XはOまたは(H、OH)であり、そしてR₁は上記定義のとおりである)の化合物を

生成させ、次いで式Ⅲの化合物 ($X=O$) を式 $R_2'-M$ (式中 R_2' は 1~10 個の炭素原子を有するアルキルであり、そして M は Li または $MgHal$ であり、ここで Hal は塩素、臭素またはヨウ素である) の化合物との反応、加水分解、水の脱離および水素添加により式 I の化合物に変換するか、または式Ⅲの化合物 ($X=H, OH$) を水の脱離および水素添加により R_2 が H である式 I の化合物に変換するか、または式Ⅲの化合物 ($X=H, OH$) をエーテル化またはエステル化により、 R_2 が各々 1~10 個の炭素原子を有するアルコキシまたはアルカノイルオキシである式 I の化合物に変換するか、または式Ⅲの化合物 ($X=H, OH$) をヒドロキシ化合物用のクロル化剤またはブロム化剤との反応により、 R_2 が Cl または Br である式 I の化合物に変換し、そして場合により、この種の化合物または式Ⅲの化合物 ($X=H, OH$) のスルホネートを金属シアニドとの反応により、 R_2 が CN である式 I の化合物に変換す

て示されるパーヒドロフェナントレン誘導体の少なくとも 1 種を含有することを特徴とする、電子光学表示要素用の液晶誘電体。

(6) 液晶セルが式 I



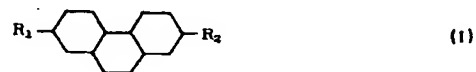
(式中 R_1 は 1~10 個の炭素原子を有するアルキルであり、そして R_2 は 1~10 個の炭素原子を有するアルキル、アルコキシまたはアルカノイルオキシ、 H 、 Br 、 Cl または CN である) で示されるパーヒドロフェナントレン誘導体の少なくとも 1 種を含有する液晶誘電体を含有することを特徴とする液晶セルを基材とする電子光学表示要素。

3. 発明の詳細な説明

電子光学表示要素では、電場の影響下に光学的性质、たとえば光吸収、光散乱、複屈折、反射または色が著しく変化する液晶材料の性質が広く利用される。このような表示要素の作用は

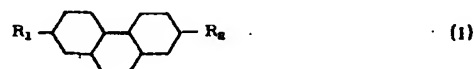
る、ことを特徴とする、パーヒドロキシフェナントレン誘導体の製造方法。

(4) 液晶誘電体の成分としての、式 I



(式中 R_1 は 1~10 個の炭素原子を有するアルキルであり、そして R_2 は 1~10 個の炭素原子を有するアルキル、アルコキシまたはアルカノイルオキシ、 H 、 Br 、 Cl または CN である) で示されるパーヒドロフェナントレン誘導体の使用。

(5) 式 I



(式中 R_1 は 1~10 個の炭素原子を有するアルキルであり、そして R_2 は 1~10 個の炭素原子を有するアルキル、アルコキシまたはアルカノイルオキシ、 H 、 Br 、 Cl または CN である)

たとえば動的散乱現象、整列相の変形、ねじれセルにおけるシャット-ヘルフリッヒ効果またはコレステリック-ネマチック相転換に基づいている。

これらの効果を電子構成要素に工業的に適用するには、多くの要求を満たさねばならない液晶誘電体が要求される。特に重要な要件は水分、空気および物理的影響、たとえば熱、赤外線、可視部および紫外部の輻射線および連続および交代電場などに対する化学的安定性である。工業的に有用な液晶誘電体にはまた、少なくとも $0^{\circ}C \sim +50^{\circ}C$ 、好ましくは $-10^{\circ}C \sim 60^{\circ}C$ の温度範囲内で液晶メソフェーズを有することおよび室温でできるだけ低い粘度、好ましくは 50×10^{-3} Pa.s を超えるべきではない粘度が要求される。さらにまた、これらの材料は可視光帯域に特徴的な吸収を有してはならない、すなわちそれらは無色でなければならない。

電子構成要素用誘電体に要求される安定性要件を満たし、しかも無色である多くの液晶化合

物がすでに開示されている。しかしながら、単独で、液晶メソフェーズの温度範囲、誘電異方性、粘度、特別の抵抗性および電子光学特性曲線の形についての全ての要件を満たす化合物はまだ開示されたことがない。

このために、その組成が各場合の要件に適合した混合物が使用される。このような混合物の性質を変えるには、これらの混合物の性質の変更が十分な範囲であるように、できるだけ多くの異なる化合物が、可能ならば異なる種類から、要求される。従つて、有利な性質を有する新しい液晶が常に探し求められている。

本発明の目的は要求される温度範囲でネマチック相を有し、そして液晶セルを室温におけるスイッチング時間をできるだけ十分に短かくする液晶誘電体を製造することにある。

ここに、式 I



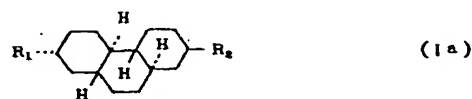
トレン誘導体およびそれらの液晶誘電体の成分としての使用に関する。本発明はさらに、式 I のパーヒドロフェナントレン誘導体の少なくとも 1 種を含有する液晶誘電体およびこの種の液晶誘電体を含有する液晶セルに基づく電子光学表示要素に関する。

式 I の化合物は数個の不斉中心を有する。従つて、製造に際して、これらの化合物はラセミ体として、または光学活性原料物質を使用する場合には、光学活性形で得ることができる。ラセミ体混合物が得られた場合には、これらから、たとえばラセミ体それ自体の、またはそれらのジアステレオマー誘導体の不活性溶剤からの再結晶により、これらから個々のラセミ体を純粋な形で単離できる。

しかしながら、合成は好ましい 1:1 配置のラセミ体が主としてまたは独占的に形成されるような方法で行なうと好ましい。

(式中 R_1 は 1 ~ 10 個の炭素原子を有するアルキルであり、そして R_2 は 1 ~ 10 個の炭素原子を有するアルキル、アルコキシまたはアルカノイルオキシ、H、Br、Cl または CN である) で示されるパーヒドロフェナントレン誘導体が液晶誘電体の価値ある成分であることが見出された。特に、これらの化合物は約 50 ~ 120° の温度で好ましい透明点を有すると同時に、比較的低い融点および約 0.02 ~ 0.06 の領域の極めて低い光学異方性を有する。従つて、これらの化合物は西ドイツ国特許出願第 3,022,818 号 (特開昭 57-40229 号) による電子光学表示要素用のおよびまたゲスト-ホスト液晶表示要素におけるコントラストの改善用の液晶誘電体の成分として特に適している。さらにまた、これらの化合物は反磁場磁化性の負の異方性を有し、この性質はこれらの化合物をヨーロッパ特許第 1745 号明細書による電子光学モジュレーターで使用するのに適するようにする。

従つて、本発明は式 I のパーヒドロフェナン



(式中 2 個の置換基 R_1 および R_2 は赤道結合である)。

得られたラセミ体は所望により、それ自体既知の方法により機械的にまたは化学的に、それらの光学対掌体に分割できる。

式 I の化合物において、 R_1 は 1 ~ 10 個の炭素原子を有するアルキル基、従つてメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニルまたはデシルである。原則として、3 個またはそれ以上の炭素原子を含有する基は直鎖または分枝鎖であつてもよい。しかしながら、アルキル基 R_1 が分枝鎖を有する場合に、一般に、1 個より多くない鎖分枝を有する。この点において、分枝アルキル基の中では、メチルまたはエチル基が比較的長い炭素鎖の 2-または 3-位置に存在すると好ましく、たとえば 2-または 3-メチルブチル、

2-または3-ノチルベチルまたは2-または3-エチルヘキシルが好ましい。式Iの化合物中の基 R_2 がまた炭素鎖を有する場合に、これはアルキル、アルコキシまたはアルカノイルオキシであり、通常これら2個の基の1方だけが、大抵の場合に、1度だけ分枝している炭素鎖を含有する。 R_2 がアルキル、アルコキシまたはアルカノイルである場合に、 R_1 と R_2 とは全部で2~20個の炭素原子を含有できる。しかしながら、この点に関して、 R_1 と R_2 とが全部で3~16個の、好ましくは4~14個の炭素原子を有する式Iのパーヒドロフェナントレン誘導体が好ましい。その R_2 が水素、Br、ClまたはCNである式Iの化合物において、 R_1 は少なくとも2個、特に3個またはそれ以上の炭素原子を含有すると好ましい。

本発明はさらに、式Iのパーヒドロフェナントレン誘導体の製造方法に関する。この方法は式II

シまたはアルカノイルオキシである式Iの化合物に変換するか、または式IIIの化合物($X=H$ 、 OH)をヒドロキシ化合物用のクロル化剤またはブrom化剤との反応により、 R_2 がClまたはBrである式Iの化合物に変換し、そして場合により、この種の化合物または式IIIの化合物($X=H$ 、 OH)のスルホネートを金属シアニドとの反応により、その R_2 がCNである式Iの化合物に変換する、ことを特徴とする方法である。

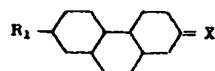
さらにまた、式Iの化合物は文献〔たとえばHouben-Weylの"Methoden der Organischen Chemie" Georg-Thieme出版社、Stuttgart市および"Organic Reactions"、John Wiley & Sons社、New York市のような標準的文献〕に記載されているような、それ自体既知の方法により、すなわち記載されている反応について既知で適当な反応条件下に製造する。このためには、またそれ自体既知であるが、ここには詳細に説明しない実法も使用できる。

原料物質はまた、所望により、これらの化合



(II)

のケトンを選元(場合により段階的に)して、式III



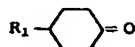
(III)

〔式中XはOまたは(H、OH)である〕の化合物を生成させ、次いで式IIIの化合物($X=O$)を式 $R_2'-M$ (式中 R_2' は1~10個の炭素原子を有するアルキルであり、MはLiまたは $MgHal$ であり、そしてHalは塩素、臭素またはヨウ素である)の化合物との反応、加水分解、水の脱離および加水分解により、 R_2 が1~10個の炭素原子を有するアルキルである式Iの化合物に変換するか、または式IIIの化合物($X=H$ 、 OH)を水の脱離および水素添加により、 R_2 がHである式Iの化合物に変換するか、または式IIIの化合物($X=H$ 、 OH)をエーテル化またはエステル化して、 R_2 が各々1~10個の炭素原子を有するアルコキ

物を反応混合物から単離せずに、そのままさらに反応させて式Iの化合物を生成させるようにして、その場合で生成させることもできる。

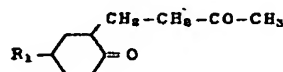
式IIおよび式IIIの原料物質は新規である。これらの化合物は、たとえば次のとおりにして得ることができる。

式IV



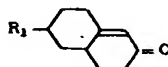
(IV)

のシクロヘキサ^ンを先ずノチルビニルケトンと、塩基(たとえばモルホリン)の存在下に縮合させて、式V



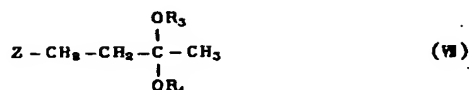
(V)

のジケトンを生成させる。このジケトンに次いでアルカリ金属水酸化物(たとえばNaOH)の存在下に環化させ、式VI



(VI)

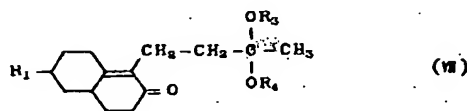
のオクタヒドロナフタレン誘導体を生成させる。
式Ⅵの化合物に式Ⅶ



のメチルエチルケトン誘導体を極性で非プロトン性溶剤中で強塩基(たとえばジメチルスルホキシド中のナトリウムジメチルスルホキシド)の存在下に加える。

式Ⅶにおいて、Zは塩素または臭素であり、そしてR₃およびR₄は1~4個の炭素原子を有するアルキルまたは一緒になつて2~4個の炭素原子を有するアルキレンを表わす。

こうして得られた式Ⅷ



の化合物中の二重結合を先ずパーチ還元により

ある式Ⅰの化合物はアルコールⅢ(X=H、OH)からエーテル化により、たとえば塩基の存在下にアルキルハライドと反応させることにより、製造できる。R₂がアルカノイルオキシ基である式Ⅰのパーヒドロフェナントレン誘導体はアルコールⅢ(X=H、OH)から、カルボン酸R₂-COOH(ここでR₂は1~9個の炭素原子を有するアルキル基である)またはこの種のカルボン酸の反応性誘導体、たとえばカルボニルクロリドまたは無水カルボン酸でエステル化することにより製造できる。

R₂がClまたはBrである式Ⅰの化合物はアルコールⅢ(X=H、OH)から、クロル化剤またはブロム化剤、たとえば塩化または臭化チオニルで処理することにより得ることができる。

R₂がCNである式Ⅰのパーヒドロフェナントレン誘導体の製造は塩素または臭素化合物とシアニド、たとえばシアニ化カリウムまたはシアニ化銀、との反応により実施できる。塩素または臭素化合物Ⅰ(R₂=Cl、Br)の代りに、アル

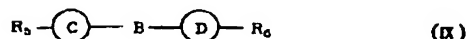
選択的に還元し、アルカリ金属水酸化物による処理により保護基を脱離させた後に、還元生成物を無水有機溶剤中で環化させ、ケトンⅡを生成させる。飽和ケトンⅢ(X=O)またはアルコールⅢ(X=H、OH)を得るための不飽和ケトンⅡの還元は液体アンモニア中のリチウムを用いるバーチ還元的方式で行なうと好ましい。飽和ケトンⅢ(X=O)は式R₂-Mの有機金属化合物との、好ましくはジエチルエーテル、テトラヒドロフラン(THF)またはジオキサンのようなエーテル中での反応および後続の加水分解、酸処理(たとえばp-トルエンスルホン酸を用いる)、および水素添加により、R₂がアルキルである式Ⅰの化合物に変換できる。


R₂がHである式Ⅰのパーヒドロフェナントレン誘導体はケトンⅢ(X=O)をウオルフ-キシュナー還元するか、またはアルコールⅢ(X=H、OH)から水を酸の存在下に脱離させ、次いで生成された不飽和化合物を水素添加することにより得ることができる。R₂がアルコキシ基で

アルコールⅢ(X=H、OH)の反応性エステル、たとえばトシレートもまた使用できる。

本発明による誘電体は少なくとも1種の式Ⅰのパーヒドロフェナントレン誘導体を包含する、2~15、好ましくは3~12の成分よりなる。その他の成分はアゾキシベンゼン類、ベンジリジンアニリン類、ビフェニル類、ターフェニル類、フェニルまたはシクロヘキシルベンゾエート類、フェニルまたはシクロヘキシルシクロヘキサンカルボキシレート、フェニルシクロヘキサン類、シクロヘキシルビフェニル類、シクロヘキシルシクロヘキサン類、シクロヘキシルナフタレン類、1,4-ビス-シクロヘキシルベンゼン類、4,4'-ビス-シクロヘキシルビフェニル類、フェニルピリミジン類またはシクロヘキシルピリミジン類、フェニルジオキササン類またはシクロヘキシルジオキササン類、ハロゲン化されていてもよいスチレベン類、ベンジルフェニルエーテル類、トラン類および置換ケイ皮酸の群からのネマチックまたはネマトゲニック物質から選択

する。この種の液晶誘電体の構成成分として使用できる最も重要な化合物は式IXで示す特徴を有するものである。



(式中CおよびDは各々、1,4-ジ置換ベンゼンおよびシクロヘキサン環、4,4-ジ置換ピフェニル、フェニルシクロヘキサンおよびシクロヘキシルシクロヘキサン系、2,5-ジ置換ピリミジンおよび1,3-ジオキサン環、2,6-ジ置換ナフタレン、ジヒドロナフタレンおよびテトラヒドロナフタレン、キナゾリンおよびテトラヒドロキナゾリンを含む群から選ばれる炭素環式または複素環式環系であり、Bは $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CY}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-\text{B}-$ 、 $-\text{CH}=\text{N}-$ 、 $-\text{N}(\text{O})=\text{N}-$ 、 $-\text{CH}=\text{N}(\text{O})-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{B}-$ 、 $-\text{COO}-$  $-\text{COO}-$ または C-C 単結合であり、Yはハロゲン、好ましくは塩素、または $-\text{CN}$ であり、そして R_5 および R_6 は18個まで、好

で含有する液晶誘電体も包含する。他方、式Iの化合物は本発明による誘電体の60重量%までを構成することもできる。好ましくは、本発明による液晶誘電体は式Iの化合物の1種またはそれ以上を10~30重量%含有する。

本発明による誘電体の製造はそれ自体慣用の方法で行なり。一般に、使用量が少ない方の成分の所望量を主構成成分を代表する成分中に、有利には上昇温度で溶解する。主構成成分の透明点以上の温度をこのために用いると、溶解進行の完了を特に容易に見ることができる。

本発明による液晶誘電体はこれらが従来既知の方式の液晶表示要素の全部に使用できるように、適当な添加剤により変性できる。この種の添加剤は当業者にとつて既知であり、関連文献に広く記載されている。たとえば誘電異方性、粘度、導電性および(または)ネマチック相の配向を変更させるための物質または2色性染料を添加できる。この種の物質は、たとえば西ドイツ国公開特許出願第2,209,127号公報、同第

ましくは8個までの炭素原子を有するアルキル、アルコキシ、アルカノイルオキシまたはアルコキシカルボニルオキシであり、またはこれらの基の1方はまた $-\text{CN}$ 、 $-\text{NC}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CF}_3$ 、F、ClまたはBrである)。これらの化合物の大部分では、 R_5 と R_6 とは相互に異なり、多くの場合に、これらの基の1方はアルキル基またはアルコキシ基である。しかしながら、包含されるその他の種々の置換基もまた慣用である。このような物質またはまたその混合物も市販されている。

本発明による誘電体は一般に、式IおよびIXの化合物を少なくとも30、好ましくは50~99、特に60~98重量部の量で含有する。この中で、式Iの化合物の1種またはそれ以上が少なくとも5重量部、多くの場合に10~40重量部でさえも構成していると好ましい。しかしながら、本発明はまたそこに式Iの化合物の1種またはそれ以上を5重量部より少ない量、たとえば0.1~3重量部の量で、たとえばドーピングの目的

2,240,864号公報、同第2,321,632号公報、同第2,338,281号公報、同第2,450,088号(特開昭51-65086号)公報、同第2,637,430号公報、同第2,853,728号(特開昭55-83744号)公報および同第2,902,177号公報に記載されている。

下記の諸例は本発明を制限することなく説明するものである。これらの例において、m.p.は液晶物質の融点を、およびc.p.はその透明点を摂氏度で示すものであり、沸点はb.p.で表わす。別記しないかぎり、部または多は重量部または重量%を表わす。「常法の仕上げ」の用語は、「必要に応じて水を加え、混合物をエーテルで抽出し、分離し、有機相を硫酸ナトリウム上で乾燥させ、濾過し、蒸発させ、次いで場合により、カラムクロマトグラフィ(吸着剤および溶出液はカッコ内に示す)により精製すること」を意味する。

次の諸例で、4aβ, 4bα, 8aβ, 10aα-パーヒドロフェナントレンを「パーヒドロフェナントレン」と略して示す。

製造例:

例 1

7 α -ヘキシル-2 β -パーヒドロフェナントレンオール〔m.p. 126、4-ヘキシルシクロヘキサノールとモルホリンとを反応させて4-ローヘキシル-1-モルホリノ-1-シクロヘキサノール (b.p. 143/0.01 トール) を生成させ、メチルビニルケトンと反応させて4-ヘキシル-2-(3-オキシプロパチル)シクロヘキサノール (b.p. 158/0.01 トール) を生成させ、環化して6 α -ヘキシル-2,3,4,4 $\alpha\beta$,5,6,7,8-オクタヒドロ-2-ナフタレノン (b.p. 136~140/1.5 トール) を生成させ、1-ブロモ-3,3-エチレンジオキシプロパチルと反応させて1-(3,3-エチレンジオキシプロパチル)-6 α -ヘキシル-2,3,4,4 $\alpha\beta$,5,6,7,8-オクタヒドロ-2-ナフタレノンを生成させ、 I_2/NH_3 で還元して1 α -(3,3-エチレンジオキシプロパチル)-6 α -ヘキシル-4 $\alpha\beta$,8 $\alpha\alpha$ -デカヒドロ-2-ナフタレノンを生成させ、ケタール分解させ、次い

2. 7 α -メチルパーヒドロフェナントレン。
3. 7 α -エチルパーヒドロフェナントレン。
4. 7 α -プロピルパーヒドロフェナントレン。
5. 7 α -ブチルパーヒドロフェナントレン。
6. 7 α -ペンチルパーヒドロフェナントレン。
7. 7 α -ヘプチルパーヒドロフェナントレン。
8. 7 α -オクチルパーヒドロフェナントレン。
9. 7 α -ノニルパーヒドロフェナントレン。
10. 7 α -デシルパーヒドロフェナントレン。

例 11

エーテル 200 ml 中の 7 α -ヘキシルパーヒドロ-2-フェナントレノン 145 g の溶液をエーテル 400 ml 中のマグネシウム 13 g およびヘキシルプロミド 85 g から製造したグリニャール溶液に、攪拌しそして冷却しながら滴下して加える。1時間沸とうさせた後に、混合物を稀塩酸/氷上に注ぎ入れ、エーテルで数回抽出し、抽出液を中性になるまで洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥させ、次いで蒸発させる。得られた 2 α ,7 α -ジヘキシル-2 β -パーヒドロフェナントレ

で環化して 7 α -ヘキシル-4 $\alpha\beta$,4 $\beta\alpha$,8 $\alpha\beta$ -ドデカヒドロ-2-フェナントレノン (m.p. 77) を生成させ、パーチ還元して 7 α -ヘキシルパーヒドロ-2-ナフタレノン (m.p. 49) を生成させ、次いでメタノールの添加後にパーチ還元することにより得られる〕2.9 g および p-トルエンスルホン酸 0.3 g のトルエン 30 ml 中の溶液を水分離器を用いて 2 時間沸とうさせる。この混合物を冷却させ、 Al_2O_3 に通して戸過し、次いで蒸発させる。残留物を THF 30 ml 中で 5% Pd-C 0.5 g の存在下に 60° および 6 パールで、もはや変化しないまで水素添加する。戸過し、蒸発させた後に、7 α -ヘキシルパーヒドロフェナントレノンが得られる。

例 2~10

例 1 と同様にして、相応する 4-R₁-シクロヘキサノールから、相応する 7 α -R₁-パーヒドロ-2-フェナントレノンおよび 7 α -R₁-パーヒドロ-2-フェナントレノールを経て、次の化合物が得られる。

ノールと 2 β ,7 α -ジヘキシル-2 α -パーヒドロフェナントレノールとの粗製混合物をトルエン 400 ml に溶解する。p-トルエンスルホン酸 10 g の添加後に、この混合物を、水分離器を用いて 3 時間沸とうさせ、冷却させ、 Al_2O_3 に通して戸過し、次いで蒸発させる。2,7 α -ジヘキシルドデカヒドロフェナントレノールの粗製混合物をテトラヒドロフラン 1 L 中で 5% Pd-C 50 g を用いて 60° および 6 パールで、もはや変化がなくなるまで水素添加する。戸過し、蒸発させた後に、2 α ,7 α - および 2 β ,7 α -ジヘキシルパーヒドロフェナントレノールの混合物が得られる。この生成物は HPLC により分離できる。

例 12~20

例 11 と同様にして、次の化合物が相応する 7 α -R₁-パーヒドロ-2-フェナントレノンから得られる。

12. 2 α ,7 α - および 2 β ,7 α -ジメチルパーヒドロフェナントレノン。
13. 2 α ,7 α - および 2 β ,7 α -ジエチルパー

ヒドロフェナントレン。

14. 2 α , 7 α -および 2 β , 7 α -ジプロピルパーヒドロフェナントレン。
15. 2 α , 7 α -および 2 β , 7 α -ジブチルパーヒドロフェナントレン。
16. 2 α , 7 α -および 2 β , 7 α -ジペンチルパーヒドロフェナントレン。
17. 2 α , 7 α -および 2 β , 7 α -ジヘプチルパーヒドロフェナントレン。
18. 2 α , 7 α -および 2 β , 7 α -ジオクチルパーヒドロフェナントレン。
19. 2 α , 7 α -および 2 β , 7 α -ジノニルパーヒドロフェナントレン。
20. 2 α , 7 α -および 2 β , 7 α -ジデシルパーヒドロフェナントレン。

例 21

55 g NaH 分散液 30 ㊢を THF 25 ml 中の 7 α -ヘキシル-2 β -パーヒドロフェナントレノール 150 ㊢の溶液に加え、この混合物を N_2 雰囲気下に 1 時間攪拌する。次いで、THF 5 ml 中の D-

ヒドロフェナントレン。

27. 7 α -プロピル-2 β -プロピルオキシパーヒドロフェナントレン。
28. 2 β -ブチルオキシ-7 α -プロピルパーヒドロフェナントレン。
29. 2 β -ペンチルオキシ-7 α -プロピルパーヒドロフェナントレン。
30. 2 β -ヘキシルオキシ-7 α -プロピルパーヒドロフェナントレン。
31. 2 β -ヘプチルオキシ-7 α -プロピルパーヒドロフェナントレン。
32. 7 α -ブチル-2 β -プロピルオキシパーヒドロフェナントレン。
33. 7 α -ブチル-2 β -ブチルオキシパーヒドロフェナントレン。
34. 7 α -ブチル-2 β -ペンチルオキシパーヒドロフェナントレン。
35. 7 α -ブチル-2 β -ヘキシルオキシパーヒドロフェナントレン。
36. 7 α -ブチル-2 β -ヘプチルオキシパー

プロモペンタン 100 ㊢の溶液を加え、この混合物を攪拌しながら一夜にわたり沸とうさせる。冷却後に、沈殿した塩を除去し、母液を蒸発させ、残留物をクロマトグラフィー処理する（シリカゲル 60；石油エーテル：エーテル=85：5）。7 α -ヘキシル-2 β -ペンチルオキシパーヒドロフェナントレンが得られる。m.p. 55°, c.p. 64°（メタノールから）。

例 22~50

例 21 と同様にして、エーテル化により次の化合物が得られる。

22. 7 α -エチル-2 β -プロピル^{オキシ}パーヒドロフェナントレン。
23. 2 β -ブチルオキシ-7 α -エチルパーヒドロフェナントレン。
24. 7 α -エチル-2 β -ペンチルオキシパーヒドロフェナントレン。
25. 7 α -エチル-2 β -ヘキシルオキシパーヒドロフェナントレン。
26. 7 α -エチル-2 β -ヘプチルオキシパー

ヒドロフェナントレン。

37. 7 α -ペンチル-2 β -プロピルオキシパーヒドロフェナントレン。
38. 2 β -ブチルオキシ-7 α -ペンチルパーヒドロフェナントレン。
39. 7 α -ペンチル-2 β -ペンチルオキシパーヒドロフェナントレン。
40. 2 β -ヘキシルオキシ-7 α -ペンチルパーヒドロフェナントレン。
41. 2 β -ヘプチルオキシ-7 α -ペンチルパーヒドロフェナントレン。
42. 7 α -ヘキシル-2 β -プロピルオキシパーヒドロフェナントレン。
43. 2 β -ブチルオキシ-7 α -ヘキシルパーヒドロフェナントレン。
44. 7 α -ヘキシル-2 β -ヘキシルオキシパーヒドロフェナントレン。
45. 7 α -ヘキシル-2 β -ヘプチルオキシパーヒドロフェナントレン。
46. 7 α -ヘプチル-2 β -プロピルオキシパー

ーヒドロフェナントレン。

47. 2β-ブチルオキシ-7α-ヘプチルパーヒドロフェナントレン。
 48. 7α-ヘプチル-2β-ペンチルオキシパーヒドロフェナントレン。
 49. 2β-ヘキシルオキシ-7α-ヘプチルパーヒドロフェナントレン。
 50. 7α-ヘプチル-2β-ヘプチルオキシパーヒドロフェナントレン。

例 51

ヘキサノイルクロリド約50gをピリジン2ml中の7α-ヘキシル-2β-パーヒドロフェナントレノール60gの溶液に滴下して加え、この混合物を一晩にわたり攪拌し、次いで氷上に注ぎ入れる。常法の仕上げ(シリカゲル：石油エーテル：CH₂Cl₂：エーテル=5.0：3.5：1.5)の後、2β-ヘキサノイルオキシ-7α-ヘキシルパーヒドロフェナントレンが得られる。
 m.p. 57°, c.p. 76°(エタノールから)。

例 52 ~ 103

60. 7α-ヘキシル-2β-プロピオニルオキシパーヒドロフェナントレン、m.p. 73°, c.p. 85°。
 61. 7α-ヘプチル-2β-プロピオニルオキシパーヒドロフェナントレン。
 62. 2β-ブチルオキシ-7α-プロピルパーヒドロフェナントレン。
 63. 7α-ブチル-2β-ブチルオキシパーヒドロフェナントレン。
 64. 2β-ブチルオキシ-7α-ペンチルパーヒドロフェナントレン。
 65. 2β-ブチルオキシ-7α-ヘキシルパーヒドロフェナントレン、m.p. 53°, c.p. 82°。
 66. 2β-ブチルオキシ-7α-ヘプチルパーヒドロフェナントレン。
 67. 2β-ペンタノイルオキシ-7α-プロピルパーヒドロフェナントレン。
 68. 7α-ブチル-2β-ペンタノイルオキシパーヒドロフェナントレン。
 69. 2β-ペンタノイルオキシ-7α-ペンチ

ルパーヒドロフェナントレン。
 例51と同様にして、次の化合物が相応するアルコールおよび相応する酸クロリドから得られる。

52. 2β-アセトキシ-7α-プロピルパーヒドロフェナントレン。
 53. 2β-アセトキシ-7α-ブチルパーヒドロフェナントレン。
 54. 2β-アセトキシ-7α-ペンチルパーヒドロフェナントレン。
 55. 2β-アセトキシ-7α-ヘキシルパーヒドロフェナントレン、m.p. 74°, c.p. 65°(単変)。
 56. 2β-アセトキシ-7α-ヘプチルパーヒドロフェナントレン。
 57. 2β-プロピオニルオキシ-7α-プロピルパーヒドロフェナントレン。
 58. 7α-ブチル-2β-プロピオニルオキシパーヒドロフェナントレン。
 59. 7α-ペンチル-2β-プロピオニルオキシパーヒドロフェナントレン。
 ルパーヒドロフェナントレン。
 70. 7α-ヘキシル-2β-ペンタノイルオキシパーヒドロフェナントレン、m.p. 57°, c.p. 76°。
 71. 7α-ヘプチル-2β-ペンタノイルオキシパーヒドロフェナントレン。
 72. 2β-ヘキサノイルオキシ-7α-プロピルパーヒドロフェナントレン。
 73. 7α-ブチル-2β-ヘキサノイルオキシパーヒドロフェナントレン、m.p. 68°, c.p. 60°(単変)。
 74. 2β-ヘキサノイルオキシ-7α-ペンチルパーヒドロフェナントレン、m.p. 70°, c.p. 78°。
 75. 7α-ヘプチル-2β-ヘキサノイルオキシパーヒドロフェナントレン、m.p. 66°, c.p. 80°。
 76. 2β-ヘキサノイルオキシ-7α-オクチルパーヒドロフェナントレン、m.p. 57°, c.p. 79°。

77. 2 β -ヘキサノイルオキシ-7 α -ノニル
パーヒドロフエナントレン。
78. 7 α -デシル-2 β -ヘキサノイルオキシ
パーヒドロフエナントレン、m.p. 65°, c.p.
78°。
79. 2 β -ヘプタノイルオキシ-7 α -プロピ
ルパーヒドロフエナントレン。
80. 7 α -ブチル-2 β -ヘプタノイルオキシ
パーヒドロフエナントレン。
81. 2 β -ヘプタノイルオキシ-7 α -ペンチ
ルパーヒドロフエナントレン。
82. 2 β -ヘプタノイルオキシ-7 α -ヘキシ
ルパーヒドロフエナントレン、m.p. 59°, c.p.
73°。
83. 2 β -ヘプタノイルオキシ-7 α -オクチ
ルパーヒドロフエナントレン。
84. 2 β -オクタノイルオキシ-7 α -プロピ
ルパーヒドロフエナントレン。
85. 7 α -ブチル-2 β -オクタノイルオキシ
パーヒドロフエナントレン。

95. 2 β -ノナノイルオキシ-7 α -オクチル
パーヒドロフエナントレン。
96. 2 β -デカノイルオキシ-7 α -プロピル
パーヒドロフエナントレン。
97. 7 α -ブチル-2 β -デカノイルオキシパー
ヒドロフエナントレン。
98. 2 β -デカノイルオキシ-7 α -ペンチル
パーヒドロフエナントレン。
99. 2 β -デカノイルオキシ-7 α -ヘキシル
パーヒドロフエナントレン、m.p. 70°, c.p.
72°。
100. 2 β -デカノイルオキシ-7 α -ヘプチル
パーヒドロフエナントレン。
101. 2 β -デカノイルオキシ-7 α -オクチル
パーヒドロフエナントレン。
102. 2 β -デカノイルオキシ-7 α -ノニルパー
ヒドロフエナントレン。
103. 2 β -デカノイルオキシ-7 α -デシルパー
ヒドロフエナントレン。

例 104

86. 2 β -オクタノイルオキシ-7 α -ペンチ
ルパーヒドロフエナントレン。
87. 7 α -ヘキシル-2 β -オクタノイルオキシ
パーヒドロフエナントレン、m.p. 69°, c.p.
68°(単変)。
88. 7 α -ヘプチル-2 β -オクタノイルオキシ
パーヒドロフエナントレン。
89. 2 β -オクタノイルオキシ-7 α -オクチ
ルパーヒドロフエナントレン。
90. 2 β -ノナノイルオキシ-7 α -プロピル
パーヒドロフエナントレン。
91. 7 α -ブチル-2 β -ノナノイルオキシパー
ヒドロフエナントレン。
92. 2 β -ノナノイルオキシ-7 α -ペンチル
パーヒドロフエナントレン。
93. 7 α -ヘキシル-2 β -ノナノイルオキシ
パーヒドロフエナントレン、m.p. 68°, c.p.
72°。
94. 7 α -ヘプチル-2 β -ノナノイルオキシ
パーヒドロフエナントレン。

THF 5 ml 中のトリフェニルホスフィン 1.74 g
の溶液を THF 5 ml 中の N-プロモコハク酸イミ
ド 1.19 g の溶液に窒素雰囲気下に滴下して加え
る。ここに THF 5 ml 中の 7 α -ヘキシル-2 α -
パーヒドロフエナントレノール (THF 中で 7 α -
ヘキシルパーヒドロ-2-フエナントレノン
およびカリウムトリス-第 2-ブチルホウ素水
素化物から得られる) の溶液を加える。この混
合物を 4 時間沸とうさせ、次いで 20° で一夜にわ
たりさらに攪拌し、次に常法で仕上げる (シリ
カゲル 60; n-ヘキサン)。2 β -プロモ-7 α -
ヘキシルパーヒドロフエナントレンが得られ
る。m.p. 92° (アセトンから)。

例 105 ~ 123

例 104 と同様にして、次の化合物が相応する
アルコールおよび N-クロルコハク酸イミドま
たは N-プロモコハク酸イミドから得られる。

105. 2 β -クロル-7 α -メチルパーヒドロフ
エナントレン。
106. 2 β -クロル-7 α -エチルパーヒドロフ

エナントレン。

107. 2β-クロル-7α-プロピルパーヒドロ
フェナントレン。
108. 7α-ブチル-2β-クロルパーヒドロ
フェナントレン。
109. 2β-クロル-7α-ペンチルパーヒドロ
フェナントレン。
110. 2β-クロル-7α-ヘキシルパーヒドロ
フェナントレン。
111. 2β-クロル-7α-ヘプチルパーヒドロ
フェナントレン。
112. 2β-クロル-7α-オクチルパーヒドロ
フェナントレン。
113. 2β-クロル-7α-ノニルパーヒドロ
フェナントレン。
114. 2β-クロル-7α-デシルパーヒドロ
フェナントレン。
115. 2β-プロモ-7α-メチルパーヒドロ
フェナントレン。
116. 2β-プロモ-7α-エチルパーヒドロ
フェナントレン。

攪拌する。冷却後に、この混合物を水で希釈し、
常法で仕上げる（シリカゲル60：石油エーテル：
エーテル=95：5）。2β-シアノ-7α-ヘ
キシルパーヒドロフェナントレンが得られる、
m.p. 89°, c.p. 91°。

例 125 ~ 134

例 124 と同様にして、次の化合物が相応する
クロリド、ブロミドまたは p-トルエンスルホ
ネートおよび NaCN から得られる。

125. 2β-シアノ-7α-メチルパーヒドロ
フェナントレン。
126. 2β-シアノ-7α-エチルパーヒドロ
フェナントレン。
127. 2β-シアノ-7α-プロピルパーヒドロ
フェナントレン。
128. 7α-ブチル-2β-シアノパーヒドロ
フェナントレン。
129. 2β-シアノ-7α-ペンチルパーヒドロ
フェナントレン。
130. 2β-シアノ-7α-ヘキシルパーヒドロ

エナントレン。

117. 2β-プロモ-7α-プロピルパーヒドロ
フェナントレン。
118. 2β-プロモ-7α-ブチルパーヒドロ
フェナントレン。
119. 2β-プロモ-7α-ペンチルパーヒドロ
フェナントレン。
120. 2β-プロモ-7α-ヘプチルパーヒドロ
フェナントレン。
121. 2β-プロモ-7α-オクチルパーヒドロ
フェナントレン。
122. 2β-プロモ-7α-ノニルパーヒドロ
フェナントレン。
123. 2β-プロモ-7α-デシルパーヒドロ
フェナントレン。

例 124

N-メチルピロリドン 50 ml 中の 7α-ヘキシ
ル-2β-p-トルエンスルホニルオキシパー
ヒドロフェナントレン (m.p. 71°) 410 mg および
シアニ化ナトリウム 724 mg の溶液を 90°で 20 時間

フェナントレン。

131. 2β-シアノ-7α-ヘプチルパーヒドロ
フェナントレン。
132. 2β-シアノ-7α-オクチルパーヒドロ
フェナントレン。
133. 2β-シアノ-7α-ノニルパーヒドロ
フェナントレン。
134. 2β-シアノ-7α-デシルパーヒドロ
フェナントレン。

次例は本発明による誘電体として使用できる
式 I の化合物の相互混合物またはその他の液晶
物質との混合物に関する。

例 A

- 7α-ブチル-2β-ヘキサノイルオキシパー
ヒドロフェナントレン 18%、
2β-ヘキサノイルオキシ-7α-ペンチル
パーヒドロフェナントレン 17%、
2β-ヘキサノイルオキシ-7α-ヘキシル
パーヒドロフェナントレン 23%、
7α-ヘプチル-2β-ヘキサノイルオキシ

パーヒドロフェナントレン 20 重、

7 α -ナシル-2 β -ヘキサノイルオキシパーヒドロフェナントレン 22 重、

の混合物は次の性質を示す。m.p. 5、c.p. 75、粘度 41 mm²秒⁻¹ (20°)、誘電異方性 - 0.5、光学異方性 + 0.05。

例 B

7 α -ナシル-2 β -ヘキサノイルオキシパーヒドロフェナントレン 10 重、

2 β -ヘキサノイルオキシ-7 α -ベンチルパーヒドロフェナントレン 10 重、

2 β -ヘキサノイルオキシ-7 α -ヘキシルパーヒドロフェナントレン 13 重、

7 α -ヘプタル-2 β -ヘキサノイルオキシパーヒドロフェナントレン 11 重、

トランス、トランス-4-エチルシクロヘキシルシクロヘキサン-4'-カルボニトリル 25 重、

トランス、トランス-4-プロピルシクロヘキシルシクロヘキサン-4'-カルボニトリル 4 重、

ルシクロヘキサン-4'-カルボニトリル 23 重、

トランス-4-プロピルシクロヘキシルトランス、トランス-4-ナシルシクロヘキシルシクロヘキサン-4'-カルボキシレート 10 重、

の混合物は次の性質を示す。m.p. -5、c.p. 77、粘度 52 mm²秒⁻¹、誘電異方性 + 2、光学異方性 + 0.056。

例 D

4-(トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)ベンゾニトリル 18 重、

2 β -ヘキサノイルオキシ-7 α -ヘキシルパーヒドロフェナントレン 13 重、

7 α -ヘプタル-2 β -ヘキサノイルオキシパーヒドロフェナントレン 11 重、

トランス、トランス-4-エチルシクロヘキシルシクロヘキサン-4'-カルボニトリル 25 重、

トランス、トランス-4-ナシルシクロヘキシルシクロヘキサン-4'-カルボニトリル 23 重、

トランス-4-プロピルシクロヘキシルトランス、トランス-4-ナシルシクロヘキシルシク

ロシクロヘキサン-4'-カルボニトリル 23 重、

トランス、トランス-4-ベンチルシクロヘキシルシクロヘキサン-4'-カルボニトリル 4 重、

の混合物は次の性質を示す。m.p. -20、c.p. 68、粘度 56 mm²秒⁻¹ (20°)、誘電異方性 + 2.3、光学異方性 + 0.057。

例 C

7 α -ナシル-2 β -ヘキサノイルオキシパーヒドロフェナントレン 9 重、

2 β -ヘキサノイルオキシ-7 α -ベンチルパーヒドロフェナントレン 9 重、

2 β -ヘキサノイルオキシ-7 α -ヘキシルパーヒドロフェナントレン 13 重、

7 α -ヘプタル-2 β -ヘキサノイルオキシパーヒドロフェナントレン 11 重、

トランス、トランス-4-エチルシクロヘキシルシクロヘキサン-4'-カルボニトリル 25 重、

トランス、トランス-4-ナシルシクロヘキシ

ロヘキサン-4'-カルボキシレート 10 重、

の混合物は次の性質を示す。m.p. -6、c.p. 74、粘度 47 mm²秒⁻¹、誘電異方性 + 3.8、光学異方性 + 0.07。

特許出願人 メルク・パテント・ゲゼルシャフト・
ミット・ベシュレンクテル・ハフツング

代理人 弁理士 南 孝 夫



第1頁の続き

⑤Int. Cl. ³	識別記号	庁内整理番号
C 07 C 69/03		6556—4H
120/06		7731—4H
121/46		7731—4H
C 09 K 3/34		7229—4H
G 02 F 1/13		7448—2H
G 09 F 9/35		7520—5C

⑦発明者 ハンス＝リユーデイゲル・ムラ
ウスキ
ドイツ連邦共和国D-6840ラン
ペルトハイム・カール・レッツベ
ル・シュトラッセ10/1126

⑧発明者 ヘルマン・ミナス
ドイツ連邦共和国D-4790パー
デルボルン・ベルリナー・リン
グ49

⑨発明者 ホルスト・ステーゲマイエル
ドイツ連邦共和国D-4790パー
デルボルン・フエヒテラー・シ
ュトラッセ34